

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16422

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00	C			
B 0 1 D 53/36	C	9042-4D		
	Z A B	9042-4D		
	1 0 4 Z	9042-4D		
B 0 1 J 23/52	Z A B A	8017-4G		

審査請求 有 発明の数 7 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-309705	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)10月23日	(72)発明者	春田 正毅 兵庫県川西市大和東2丁目15番13号
		(72)発明者	小林 哲彦 大阪府池田市五月丘3丁目4番13号
		(74)指定代理人	工業技術院大阪工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子及び電

(57)【要約】 極用触媒

【目的】 チタン系酸化物担体上に金超微粒子を均一かつ強固に固定化した複合材料を簡単でかつ効率良く作成する方法を提供することを主な目的とする。

【構成】 チタンを主成分とする酸化物を含有するpH 7～11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属酸化物を100～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化酸化物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンを主成分とする酸化物を含有するpH7～11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属酸化物を100～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造方法。

【請求項2】 金化合物を溶解し且つチタンを主成分とする酸化物を含有するpH7～11の水溶液に、上記pH範囲を維持しつつ還元剤を滴下して酸化物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造方法。

【請求項3】 金化合物を溶解し且つチタンを主成分とする酸化物を含有するpH11以上の水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、または酸性水溶液を滴下して、pH7～11とした後、該金属酸化物を100～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造方法。

【請求項4】 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる酸化触媒。

【請求項5】 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる還元触媒。

【請求項6】 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

【請求項7】 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる電極用触媒。

【発明の詳細な説明】

本発明は、金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子及び電極用触媒に関する。

【0001】

【従来の技術及びその問題点】 粒径0.1μm程度以下の金超微粒子は、通常の粗大粒子とは異なった特異な物理的、化学的性質を示すことが知られている（「超微粒子」アグネ出版センター刊、1986）。

【0002】 しかしながら、超微粒子は、表面エネルギーが大きく、非常に凝固しやすいために、取扱いが困難である。特に金は、Pt、Pd等の他の貴金属に比べて融点が低く（金：1063℃、白金：1769℃、パラジウム1550℃）、かつ金属同志の結合が強いために、超微粒子が凝集しやすく、超微粒子としての特徴を十分に引き出すことが困難であった。

【0003】 このため、金超微粒子を均一に分散した状態で担体に担持、固定化する方法の開発が要望されており、例えば、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の水溶性化合物と金化合物とを含む混合水溶液を用い

て、共沈法によって、金属酸化物中に金化合物が分散した複合材料を得る方法が報告されている（特開昭60-238148号）。しかしながら、チタンを主成分とする酸化物を担体とする複合材料においては、このような方法では触媒特性に優れたものが得られていない。また予め成型したチタンを主成分とする酸化物や酸化チタンを担持した成形体に金超微粒子を固定するために適用することはできず、このため使用形態が限定されるという欠点があり、更に金の使用量が多いという欠点もある。

【0004】 また、金を含有する水溶液に、担体を浸漬し、尿素及び／又はアセトアミドを用いて、担体上に金超微粒子を析出させる方法も知られている（特願昭60-192775号）。しかしながら、この方法では、金の析出の条件を精密に制御することが不可欠であり、また担持させるために数時間を要するという欠点がある。更に、金の水溶液から金成分を部分的に沈殿析出させることができるだけなので、金の利用率が低く、製造コストが高くなるという欠点もある。また、得られる金の析出物が不均一で粗大なかたまりとなり易く、金析出物の粒径の制御が困難である。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明者は、上記の如き従来技術の問題点に鑑みて、チタンを主成分とする酸化物からなる担体上に、金超微粒子を均一かつ強固に固定化した複合材料を、簡単な方法で効率よく作成すべく鋭意研究を重ねてきた。そして、金錯体イオンのアルカリ性水溶液中における沈殿生成・溶解反応、金属酸化物等の表面への吸着挙動等に注目して研究を重ねた結果、水溶液のpH値と金水溶性塩やその他の添加物の添加方法を特定の条件に調整する場合には、チタンを主成分とする酸化物の表面に、金の水酸化物又は金の超微粒子を均一に、しかも高効率で付着させることができることを見出し、更に、金の水酸化物が付着した場合には、これを加熱することによって、金超微粒子をチタンを主成分とする酸化物上に均一かつ強固に固定担持することが可能となることを見出した。また、得られた金超微粒子固定化チタン系酸化物は、酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子、電極用触媒等の用途に極めて有用であることを見出した。

【0006】 即ち、本発明は、以下に示す金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法、該酸化物を使用する酸化触媒、還元触媒、可燃性ガスセンサ素子及び電極用触媒を提供するものである。

1 チタンを主成分とする酸化物を含有するpH7～11の水溶液中に、上記pH範囲を維持しつつ金化合物水溶液を滴下した後、該金属酸化物を100～800℃に加熱することを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法。

2 金化合物を溶解しかつチタンを主成分とする酸化物を含有するpH7～11の金属酸化物含有水溶液中に、

上記pH範囲を維持しつつ、還元剤を滴下して、該金属酸化物上に金超微粒子を析出させることを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法。

3 金化合物を溶解しかつチタンを主成分とする酸化物を含有するpH11以上の水溶液中に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、又は酸性水溶液を滴下してpH7~11とした後、該金属酸化物を100~800℃の加熱することを特徴とする金超微粒子固定化チタン系酸化物の製造法。

4 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる酸化触媒。

5 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる還元触媒。

6 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる可燃性ガスセンサ素子。

7 チタンを主成分とする酸化物に粒径250オングストローム以下の金超微粒子を固定化した金超微粒子固定化チタン系酸化物からなる電極用触媒。

【0007】本発明による金超微粒子固定化チタン系酸化物は、以下に挙げる方法で得ることができる。

(I) 第1方法：まず、担体としてのチタンを主成分とする酸化物を含有する水溶液のpHを7~11、好ましくは7.5~10とし、攪拌下にこの水溶液に金化合物の水溶液を滴下して、チタンを主成分とする酸化物上に金水酸化物を付着させる。次いで、この金水酸化物を100~800℃に加熱することによってチタン系酸化物表面に金超微粒子を析出させて固定化する。

【0008】この方法では、チタンを主成分とする酸化物としては、例えば、 TiO_2 の他に、 FeTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 などの酸化物を用いることができる。なお、本発明におけるチタンを主成分とする酸化物は、加熱によってチタン系酸化物となるような炭酸塩、水酸化物等のいわゆる金属酸化物の前駆体も含むものとする。

【0009】チタン系酸化物の形状は、特に限定はされず、粉体状で用いる他に、各種の形状に成形して用いることもできる。また、アルミナ、シリカ、マグネシア、コーゼライト等のセラミックスや各種の金属製の発泡体、ハニカム、ペレット等の支持体上にチタン系酸化物を固定した状態で用いることもできる。

【0010】チタンを主成分とする酸化物の水中への添加量は、特に限定はなく、例えば粉体状の酸化物を用いる場合には、それを水中に均一に分散できるような量であればよく、通常10~200g/l程度が適当である。また、チタンを主成分とする酸化物を成形体として用いる場合には、成形体の形状に応じて成形体の表面に水溶液が十分に接触できる状態であれば、酸化物担体の

量は特に限定されない。

【0011】金化合物としては、塩化金酸(HAuCl_4)、塩化金酸ナトリウム(NaAuCl_4)、シアン化金(AuCN)、シアン化金カリウム $\{\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]\}$ 、三塩化ジエチルアミン金 $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{AuCl}_3\}$ 等の水溶性金塩を用いることができる。滴下に用いる金化合物の水溶液の濃度は特に限定はないが、0.1mol/l~0.001mol/l程度が適当である。

【0012】金属酸化物のpH値を所定の範囲に調整するためには、通常、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリ化合物を用いればよい。

【0013】金化合物の水溶液は、急激な反応によって金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、攪拌下に徐々に滴下することが必要であり、通常滴下量に応じて滴下時間3~60分程度の範囲で水酸化物の大きな沈殿が生じないように適宜滴下速度を調節すればよい。

【0014】滴下時の分散液の液温は、20~80℃程度が適当である。

【0015】金化合物の滴下量は、チタンを主成分とする酸化物上に担持させる金超微粒子の量によって決定される。担持量の上限は、使用するチタン系酸化物の種類やその形状、比表面積等によって異なるが、通常0.1~10重量%程度まで担持させることができる。

【0016】上記した第1方法では、金化合物を徐々に滴下するので、滴下時に、金の水酸化物が液相で生成しても、すぐに再溶解し、この再溶解した金化合物がチタンを主成分とする酸化物表面に吸着されてチタンを主成分とする酸化物を核として、この表面に金が水酸化物として付着する。このため、滴下した金化合物が水溶液中に沈殿析出することはない。

【0017】金化合物を滴下した水溶液中では、通常、金は負の電荷を有する錯イオンとして存在する。このためチタン系酸化物への金の付着効率を上げるためには、分散液のpHをチタン系酸化物担体の等電位点よりも低い値、即ち酸性側として、チタン系酸化物の表面が正の電荷を有するように調整することが好ましい。また、等電位点よりもアルカリ性側のpHとする場合にも、できるだけ等電位点に近いpH値とすることが適当であり、好ましくは、等電位点のpH値よりも0.5程度高いpH値以下で用いる。

【0018】金化合物は、通常pH7~11程度の状態で水酸化物としてチタンを主成分とする酸化物に付着しやすいが、付着する際に、酸性イオンを放出して、溶液のpHを下げる傾向にある。例えば、金化合物として、 HAuCl_4 を用いる場合には、 Cl^- イオンを放出して溶液のpHが低下する。このため、均一な金超微粒子の析出物を得るためには、適宜アルカリ水溶液を滴下して、溶液のpHの変動を抑制することが好ましい。特

に、 $\text{pH} 7 \sim 8$ 程度の低 pH の溶液を用いる場合には、 pH が7以下とならないように金化合物溶液とアルカリ水溶液とを同時に滴下することが好ましい。

【0019】金の水酸化物が付着したチタンを主成分とする酸化物を $100 \sim 800^\circ\text{C}$ に加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、チタン系酸化物上に金が均一に超微粒子として析出し、強度に固定される。加熱時間は通常 $1 \sim 2$ 時間程度とすればよい。

(II) 第2方法：金化合物を溶解し、 $\text{pH} 7 \sim 11$ 好ましくは $\text{pH} 7.5 \sim 10$ でチタンを主成分とする酸化物を含有する水溶液に、還元剤の水溶液を攪拌下に滴下して、チタンを主成分とする酸化物表面に、金を還元析出させて、金の超微粒子を固定化する。

【0020】金化合物、チタンを主成分とする酸化物及びアルカリ性化合物は、上記第1方法と同様のものが使用できる。チタンを主成分とする酸化物の添加量も上記第1方法と同様でよい。本第2方法では、金化合物の濃度は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 程度とすることが適当である。チタンを主成分とする酸化物含有水溶液の液温は、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度が適当である。

【0021】還元剤としては、ヒドラジン、ホルマリン、クエン酸ナトリウム等が使用でき、濃度は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 程度で用いればよい。還元剤水溶液の添加量は、化学量論的に必要な量の $1.5 \sim 10$ 倍程度とすることが適当である。還元剤水溶液は、溶液中で急激な金の析出が生じないように徐々に滴下することが必要であり、通常、 $3 \sim 60$ 分程度の滴下時間とすればよい。

【0022】還元剤溶液の滴下によって、チタンを主成分とする酸化物表面に吸着した金化合物が金に還元されて強固に付着する。

【0023】金属酸化物として CaTiO_3 、 SrTiO_3 等を用いる場合には、 $\text{pH} 11$ 程度の高 pH 値でも金化合物は、高効率で金属酸化物に付着するが、酸化チタン(TiO_2)を用いる場合には、このような高 pH 値では、金属酸化物表面が負に強く帯電して、金化合物の付着効率が悪い場合が多い。このような場合には、水溶液の pH を $7 \sim 8$ 程度として、金属酸化物を正に帯電させるか、或いは負に帯電する場合にも負の電荷量のある程度少なくすることが好ましい。 $\text{pH} 7 \sim 8$ で用いる場合には、還元剤の滴下と同時にアルカリ水溶液を滴下して、水溶液の pH が低下しないように調整することによって、金の還元析出速度をほぼ一定に維持することが好ましい。

【0024】尚、得られた金超微粒子固定化チタン系酸化物を高温で使用する場合には、高温での安定性確保のために、使用に先立って、一旦使用温度付近の温度に該金超微粒子固定化チタン系酸化物を加熱しておくことが好ましい。

(III) 第3方法：金化合物を溶解した $\text{pH} 11$ 以上好

ましくは $\text{pH} 11 \sim 12$ のチタンを主成分とする酸化物含有水溶液に、二酸化炭素ガスを吹き込むか、或いは攪拌下に酸性水溶液を徐々に滴下して、水溶液の pH を $7 \sim 11$ に低下させ、チタンを主成分とする酸化物の表面に、金水酸化物を付着させる。次いでこの金属酸化物を $100 \sim 800^\circ\text{C}$ に加熱して、チタン系酸化物表面に金超微粒子を析出させる。

【0025】金化合物、チタンを主成分とする酸化物及びアルカリ性化合物の種類及び使用量は第1方法と同様でよい。チタンを主成分とする酸化物含有水溶液の液温は、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 程度とすればよい。

【0026】この方法では、金化合物は、水酸基が過剰に結合した錯イオンとして、チタンを主成分とする酸化物含有水溶液中に溶解した状態で存在することが必要であり、使用する金化合物に応じて、 $\text{pH} 11$ 以上であって金化合物が水酸基含有錯イオンとして溶解する状態となるように、金属酸化物含有水溶液の pH を調整する。

【0027】この様な状態に調整した液中に二酸化炭素ガスを吹き込むが、または酸性水溶液を徐々に滴下して、溶液の pH を徐々に低下させて、 $\text{pH} 7 \sim 11$ とすることによって、チタンを主成分とする酸化物を核として、金の水酸化物が析出し、付着する。

【0028】二酸化炭素ガスの吹き込み速度は特に限定されず、水溶液が均一にバブリングされる状態であればよい。

【0029】酸性水溶液としては、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸等の水溶液が使用でき、濃度は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 程度で用いればよい。滴下量は、チタンを主成分とする酸化物含有水溶液の pH が7未満にならない範囲であればよい。滴下速度は、金の水酸化物の大きな沈殿が生じないように、滴下時間 $3 \sim 60$ 分間程度の範囲で滴下量に応じて適宜決定すればよい。

【0030】金の水酸化物が付着したチタンを主成分とする酸化物を $100 \sim 800^\circ\text{C}$ に加熱することによって、付着した金の水酸化物が分解されて、チタン系酸化物上に均一に金超微粒子が析出し、強固に固定化される。加熱時間は、通常 $1 \sim 2$ 時間程度とすればよい。

【0031】尚、上記各方法において、金化合物がチタンを主成分とする酸化物上に十分に付着するように、滴下又は吹き込み終了後 $30 \sim 2$ 時間程度チタンを主成分とする酸化物含有水溶液の攪拌を行うことが好ましい。

【0032】本発明の各方法によれば、粒径 500 オングストローム程度以下で均一な粒径の金超微粒子をチタン系酸化物上に固定化することができ、特に従来法では得られなかった 250 オングストローム程度以下の微細な金超微粒子をチタン系酸化物に均一かつ強固に担持させることが可能である。金超微粒子は、上記した第1～第3のいずれの方法においても、チタン系酸化物に $0.1 \sim 10$ 重量%程度まで担持させることができる。

【0033】上記した各方法では、チタン系酸化物を粉体の状態で用いる他に、予め成形した状態で用いることや、各種の支持体に固定した状態で用いることができる。例えば白金線などに埋め込んだ焼結体、電気リードを接続した電極としてのチタン系酸化物の焼結体などに直接金超微粒子を固定化することができる。

【0034】本発明により得られる金超微粒子固定化チタン系酸化物は、微細な金超微粒子が各種のチタン系酸化物上に均一に担持されたものであり、各種の用途に使用できる。

【0035】例えば本発明の金超微粒子固定化チタン系酸化物は、300℃以下の比較的低温で水素、一酸化炭素、メタノール、プロパンなどの燃料を広い濃度範囲で燃焼できるので、触媒燃焼方式の各種暖房器や厨房用加熱器用の触媒体として有用である。また、石油ストーブ、石油ファンヒータ、ガスファンヒータ用排ガス浄化触媒体として、或いは空調機器用空気浄化触媒フィルタとして利用できる。その他、塗料工業等における溶剤酸化処理用触媒体や工場排ガス浄化用触媒体などとして有用である。

【0036】また、NO、NO₂等の窒素酸化物を水素、一酸化炭素等で還元するための触媒としても有用である。

【0037】また、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの可燃性ガスセンサー素子としても有用である。

【0038】更に、水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などを対象とした燃料電池やこれらのガスの電気化学的反応の電極用触媒として有用である。

【0039】

【発明の効果】本発明では、各種の形態のチタン系酸化物に対して、短時間で金超微粒子を固定、担持させることができ、しかも金の利用効率が高いので金化合物の使用量を節減できる。

【0040】また、予め成形した焼結体や各種の支持体に固定したチタン系酸化物に直接金超微粒子を固定することができるので、従来のプロセスで作製したガスセンサー素子や電極等に直接金超微粒子を固定化してこれらの材料の性能を容易に向上させることができる。

【0041】

【実施例】

【0042】

【実施例1】酸化チタン(TiO₂)粉末5.0gを500mlの水に懸濁させた。この懸濁液を攪拌し、その中へ塩化金酸(HAuCl₄)の水溶液及び炭酸ナトリウム(NaCO₃)の水溶液を10分間かけて同時に滴下した。この時の塩化金酸水溶液の濃度は7.5×10⁻³Mで滴下量は100mlであった。また炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mで、懸濁液のpHが7~8となるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌を1

時間続け、酸化チタン表面上に水酸化金(III)(Au(OH)₃)を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化ナトリウムを加えてpHを12にしてホルマリンを加えたところ、金コロイドの析出により無色からわずかに淡い紫色への変化が生じたが、溶液中の金の大部分が酸化チタン上に析出したことが分析の結果わかった。

【0043】水酸化金が析出した酸化チタンを水洗した後、乾燥し、更に空气中400℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、酸化チタン表面に金を担持した触媒Au(3wt%)/TiO₂を得た。触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が良く揃い平均350Å以下であることを、高分解能透過型電子顕微鏡で確認した。

【0044】上記触媒を40~70メッシュにふるい分けしたものを0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。

【0045】その結果、-35℃で50%の酸化反応率を示し、この触媒Au/TiO₂は、0℃以下の低温でも高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0046】また、上記と同様の条件でCOを水素に代えて実験を行ったところ、41℃で50%の酸化反応率を示し、触媒Au/TiO₂は室温付近でも高い水素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0047】

【実施例2】40~70メッシュにふるい分けたチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)粉末5.0gを250mlの水に懸濁させた。

【0048】この懸濁液を攪拌しながら、その中へ塩化金酸(HAuCl₄)水溶液及び炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)の水溶液を30分間かけて同時に滴下した。この時塩化金酸水溶液の濃度は2.5×10⁻³Mで滴下量は100mlであった。また炭酸ナトリウム水溶液の濃度は0.1Mで、懸濁液のpHが8~9に維持されるように滴下した。滴下終了後、懸濁液の攪拌を1時間続け、SrTiO₃表面に水酸化金(III)(Au(OH)₃)を析出させた。無色透明の上澄液に水酸化カリウムを加えてpHを12にしてホルマリンを加えたが、金の析出による色の変化は僅かで、溶液中の金の大部分がチタン酸ストロンチウム上に析出したことがわかった。

【0049】水酸化金が析出したSrTiO₃を水洗した後、乾燥し、更に空气中400℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、SrTiO₃表面に金を担持した触媒Au(1wt%)/SrTiO₃を得た。

【0050】触媒表面に担持された金は、金属状態でかつ粒子径が100Å以下であることを、X線光電子分光法及びX線回折法で確認した。

【0051】上記触媒を0.2g用い、一酸化炭素(C

O) を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果Au (1wt%) / SrTiO₃ は、室温付近で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0052】

【実施例3】塩化金酸(HAuCl₄ · 4H₂O) 0.21gを溶かしたpH7のアンモニア水溶液100ml中に酸化チタン(TiO₂)粉末2.0gを懸濁させた。この懸濁液を室温で激しく攪拌しながら、滴下ロータに入った塩酸ヒドラジン3.7重量%の水溶液3.5mlと10重量%アンモニア水を同時に少量ずつ30～60分間かけて加えた。アンモニア水は水溶液の最終pHが8になるまで添加した。塩酸ヒドラジンを加える前の反応初期では水溶液が塩化金酸の存在により黄色透明であったが、還元反応終了後には上澄液が無色透明となり、液相中での金コロイド粒子の存在を示す赤色、青色透明にはならなかった。これにより、酸化チタン(TiO₂)表面上にのみ金が還元析出したことが確認された。

【0053】還元反応終了後の懸濁液を濾過し、洗浄し、固形分を一昼夜真空乾燥後、空气中300℃で5時間焼成して、金を5重量%固定、担持した酸化チタン(TiO₂)を得た。この金を固定化した酸化チタンを0.2g用い、メタノールを1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、メタノールの酸化活性を調べた。その結果、150℃で、メタノールの70%を二酸化炭素まで酸化できた。

【0054】

【実施例4】酸化チタン(TiO₂)粉末を湿式ミルで微粉碎したものにポリビニルアルコールを少量加え、ペースト状にした。これを5cm×5cm×2cmのコージライト製ハニカムに塗布し、空气中400℃で3時間焼成した。得られたハニカムをpH8.5の炭酸ナトリウム水溶液200mlに浸漬し、水溶液を循環ポンプで循環攪拌しながら、塩化金酸ナトリウム2水和物[Na(AuCl₄) · 2H₂O] 0.30gを溶かした水溶液50mlとpH9の炭酸ナトリウム水溶液50mlをそれぞれ30分間かけて徐々に滴下した。

【0055】この場合にも、実施例1の場合と同様に、還元反応終了後の上澄液は無色透明であり、これに水酸化カリウムを加えてpH12にしてホルマリンを過剰に加えても、金の析出による色の変化はごく僅かしか起こらず、ハニカムに担持されている酸化チタン表面上にのみ金が水酸化物として析出したことが確認された。金を沈殿析出したハニカムを水溶液から取り出し、洗浄後120℃で12時間乾燥し、空气中500℃で3時間焼成して金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒を得た。触媒表面に担持された金は金属状態かつ粒子径が約70オングストロームであることがX線回折法によって確認された。

【0056】上記触媒に、COを1容量%、水分を1容量%含む空気混合ガスを10l/分で流通させて、一酸化炭素に対する酸化活性を調べた。その結果、35℃で80%の酸化反応率を示し、金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒は室温で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0057】また、上記触媒にCO1000ppm、一酸化窒素(NO)1000ppmを含むヘリウムガスを10l/分で流通させて、NOに対する還元活性を調べた。その結果、250℃でNOの25%がN₂に、300℃でNOの70%がN₂に還元され、金超微粒子固定化酸化チタン担持ハニカム触媒は250℃以上の温度範囲で高い一酸化窒素還元活性を示すことが明らかとなった。

【0058】

【実施例5】チタン酸カルシウム(CaTiO₃)顆粒5.0gを1.25×10⁻⁴molの塩化金酸(HAuCl₄)及び1.0×10⁻²molの水酸化カリウム(KOH)と含むpH11.5のアルカリ性水溶液500mlに懸濁させた。この懸濁液中に0.1Mの硝酸を2ml/分の速度で滴下して、溶液のpHを8まで下げ、CaTiO₃表面に水酸化金(III)[Au(OH)₃]を析出させた。これを水洗した後乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成し、水酸化金を熱分解することにより、CaTiO₃表面に金を担持した触媒Au(0.5wt%)/CaTiO₃を得た。

【0059】上記触媒を0.2g用い、一酸化炭素(CO)を1容量%含む空気混合ガスを67ml/分で流通させて、一酸化炭素の酸化活性を調べた。その結果90℃で85%の酸化反応率を示した。この触媒Au/CaTiO₃は、100℃以下の温度で高い一酸化炭素酸化活性を示すことが明らかとなった。

【0060】

【実施例6】実施例2で作製したAu(1wt%)/SrTiO₃を膜状の焼結体とし、電気抵抗が測定できるように2本の電極を接続した。すなわち10mm×10mmのアルミナ基板(厚さ0.5mm)の表面に2本の電極用金線(直径0.05mm)を間隔1.0mmとなるように並べ、Au(1wt%)/SrTiO₃粉末500mgに約1mlの水を加え乳鉢で充分微粉碎して作ったペーストを塗布した。これを120℃で12時間乾燥後、空气中400℃で1時間焼成することにより、電極付き膜状焼結体を得られ、これを可燃性ガスセンサ素子とした。

【0061】可燃性ガスの検知感度は、ガスセンサ素子の清浄空气中での電気抵抗値(R_{air})と被検ガスを含む空气中での電気抵抗値(R_{gas})の比で表わすものとする。ガスセンサ素子の温度を300℃とした時、空气中に100ppm含まれる一酸化炭素、水素、プロパンに対するR_{air}/R_{gas}は、それぞれ8.5、

2. 2. 1. 5であり、一酸化炭素に対して特に優れた応答感度を示すことが明らかとなった。

【0062】

【実施例7】実施例1で作製したAu (3 wt %) / TiO₂ 粉末を乳鉢で微粉砕したものと白金を1 wt %担持した黒鉛とを1 : 5の重量比で混練した後、銅線と一緒に加圧成型して10 mm × 10 mm角の電極を作製した。これをH型の電解セル中の1 M水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、白金板を対極として電圧を印加しながら一酸化炭素 (CO) をこの電極にバブリングさせると、COの酸化による電流が流れた。標準水素電極基準で100 mVの過電圧を印加した時、電流値は0.1 mAであった。

【0063】一方、白金を1 wt %担持した黒鉛だけで電極を作製した場合、300 mVの過電圧を印加しないと電流値は0.1 mAに達しなかった。

【0064】同様にメタノールを濃度1 Mになるように加えた時、メタノールの電解酸化によって流れる電流を10 mAにするためには、白金を1 wt %担持した黒鉛を用いた電極では550 mVの過電圧が、Au (3 wt

%) / TiO₂ 粉末を加えた電極では450 mVの過電圧が必要であった。

【0065】以上の結果から、Au (3 wt %) / TiO₂ 粉末は電極用触媒としても印加電圧を低下させることを可能し、優れた特性を有することが明らかとなった。

【0066】

【比較例1】実施例1で用いたと同様の酸化チタン粉末5.0 gを、pH=2の0.4 M塩化金酸 (HAuCl₄) 水溶液10 ml中に浸漬・攪拌後、10時間放置した。これを蒸発乾固したものを空気流通下400℃で5時間焼成することにより酸化チタンに金を担持した触媒 Au (3.1 wt %) / TiO₂ (含浸法) を得た。高分解能透過型電子顕微鏡観察により、金は粒径が300 オングストローム以上のものばかりであることが明らかになった。この触媒、酸化チタン粉末および平均粒径約200 オングストロームの金超微粒子の水素と一酸化炭素の酸化に対する触媒活性を実施例1と同様な条件で測定したところ、表1のような結果が得られた。

【0067】

表1 水素及び一酸化炭素の酸化反応に対する触媒活性の比較

触 媒	触 媒 活 性	
	水素の50% 酸化率温度	一酸化炭素の50% 酸化率温度
実施例1	41℃	-35℃
比較例1	210℃	300℃以上*
酸化チタン	300℃以上*	300℃以上*
金超微粒子	100℃	295℃

* : 温度300℃までの測定では50%酸化率に達しなかったことを意味する。

【0068】表1の結果は、従来最も一般的に用いられていた含浸法で金担持触媒を作製しても、本発明による方法で作製した金超微粒子固定化酸化チタン系酸化物が有する優れた低温触媒活性は発現しないことを示している。

【0069】また、酸化チタン粉末単独では300℃以下の温度で酸化触媒活性がほとんどないこと、および金超微粒子単独では酸化触媒活性が低いことに加え、水素の酸化に対しての方が一酸化炭素の酸化に対してより低温で進行することを考え合わせると、本発明の金超微粒子固定化酸化チタンAu (3 wt %) / TiO₂ では金超微粒子と酸化チタンとの特異な複合効果により極めて高い酸化触媒活性が発現しているとともに、水素の酸化より一酸化炭素の酸化の方がより低温で進行するという特性の変化も生じていることが明らかである。

【0070】このような特異な複合効果が発現するのは、実施例1のAu (3 wt %) / TiO₂ では金超微粒子は球状でなく半球状でその平らな底面で酸化チタン担体を接合している特徴ある構造に依るものと考えられる。一方、比較例1の含浸法で調整したものでは金は球

状に近い形状をしており、酸化チタン担体との相互作用が弱く金微粒子の凝集が起りやすく触媒活性に乏しい結果となっている。

【0071】

【実施例8】実施例1と同様な方法で、金の担持量を変えた2種類の金超微粒子固定化酸化チタン、Au (0.25 wt %) / TiO₂ とAu (2.4 wt %) / TiO₂ を作製した。

【0072】この金超微粒子固定化酸化チタンを0.3 g用い、一酸化窒素 (NO) を0.1容量%、酸素 (O₂) を5容量%、プロピレン (C₃H₆) を0.05容量%含むヘリウム (He) 混合ガスを100 ml / 分で流通させて、酸素が過剰に存在する条件における、一酸化窒素の窒素への還元反応の活性を調べた。なお、比較のため、金を固定化していない酸化チタンの活性も調べた。図1にこれらの結果を示す。

【0073】この結果、金超微粒子固定化酸化チタンの場合には、350℃で一酸化窒素の26%が窒素に還元でき金の担持量が増えると還元性能を示す温度範囲が広がること、また金を固定化していない酸化チタンでは活性が低いことから、金を担持することによりはじめて本反応に対して高い活性を示すようになることが明らかと

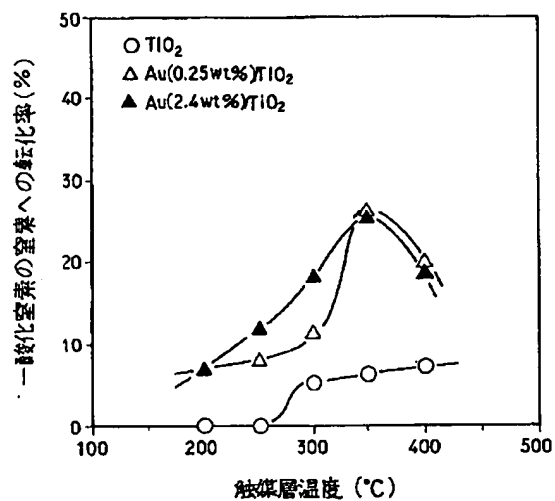
なった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による金超微粒子固定化酸化チタンから

なる還元触媒の一酸化窒素還元性能を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

B 0 1 J 23/66

B 2 2 F 1/02

G 0 1 N 27/12

H 0 1 M 4/90

識別記号

Z A B A 8017-4G

A

C 7363-2 J

M

F I

技術表示箇所